

PREPARATION OF POLYESTER

Patent Number: JP55116722
Publication date: 1980-09-08
Inventor(s): OGUCHI MASAKATSU; others: 03
Applicant(s): TOYOBO CO LTD
Requested Patent: JP55116722
Application Number: JP19790025890 19790305
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G63/22; C08G63/36
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a polyester having improved color, thermal stability, and operating efficiency in molding in a short time, by using a specific catalyst in the direct polymerization.

CONSTITUTION: An aromatic dicarboxylic acid is esterified with a glycol in the presence of (A) an antimony and/or a germanium compounds, (B) a cobalt compound, (C) a bivalent metallic compound consisting of magnesium, calcium, manganese, and zinc, and (D) a phosphorus compound in a molar amount of 0.7-5 times that of the total (B) and (C). The reaction mixture is then polycondensed. The preferred amounts of (A), (B), and (C) are 0.01-0.1mol%, 0.001-0.02 mol%, and 0.002-0.05mol%, based on the dicarboxylic acid, respectively.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭55—116722

⑯ Int. Cl.³
C 08 G 63/22
63/36

識別記号

厅内整理番号
6505—4 J
6505—4 J

⑯ 公開 昭和55年(1980)9月8日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ ポリエステルの製造方法

⑰ 特 願 昭54—25890

⑰ 出 願 昭54(1979)3月5日

⑰ 発明者 大口正勝
大津市本堅田町1300番地の1

⑰ 発明者 井桁規矩二
大津市本堅田町1300番地の1

⑰ 発明者 橋本博

大津市坂本穴太町727番地

⑰ 発明者 鎌谷博善

大津市本堅田町1300番地の1

⑰ 出願人 東洋紡績株式会社
大阪市北区堂島浜2丁目1番9号

明細書

1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

芳香族ジカルボン酸とグリコールとをエステル化し、ついで重結合させてポリエステルを製造する方法において、(1)アンチモン化合物および/またはゲルマニウム化合物と、(2)コバルト化合物、(3)マグネシウム、カルシウム、マンガンおよび亜鉛からなる二価金属化合物の一種または二種以上、および(4)上記のコバルト化合物と二価金属化合物の合計使用量に対して0.1から5倍モル量のリン化合物との存在下にエステル化反応を行い、ついで重結合反応することを特徴とするポリエステルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法に関するもので、さらに詳しくは、芳香族ジカルボン酸とグリコールとを出発物質とする直接重合法により

色調と熱安定性に優れ、成形時の機械性が大きく改善されたポリエステルを、短時間で製造する方法に関する。

現在、工業的に製造されているポリエステル、たとえばポリエチレンテレフタレートは合成繊維やフィルムとして非常に有用である。その製造コストを下げる方法として、低純度で低価格の芳香族ジカルボン酸を用いることが有用であるが、この場合には得られたポリエステルが黄色から黄褐色に着色するという欠点がある。この対策として従来よりポリエステルの製造設備でコバルト化合物を用い、コバルトの青味付け効果によつて見掛けの白度を上げることが行われている。

しかしながらコバルト化合物を添加したポリエステルの色調は、ハンター値のE値が下つて青味付け効果を示すものの、E値も下り明るさ、ないしは透明感が損われ、実の白度向上にはなり難いという欠点がある。このハンター値のE値低下は、コバルト化合物に、一定条件下でリン化合物を併用すると改善される傾向を示すが、白度向上には

なお不充分である。

一方、ポリエステルの製造に際しては、生成反応を触媒の存在下に行なうのが一般的であり、すでに多くの金属化合物が触媒として知られている。なかでもアンチモン化合物やゲルマニウム化合物は、重結合反応触媒として有用であるが、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を触媒として用いた場合、さらにこれらの触媒とともにポリエステルの安定剤として一般に利用されるリン化合物を併用した場合に、紡糸や成膜の工程でフィルターや過圧の上昇が激しく、また紡糸や成膜口金のポリマー吐出部周辺に異物が堆積して、ポリマーの正常吐出を妨げ、製品の均一性や糸切れをもたらすなど、生産上の大きな問題が生じてくる。

本発明者らは、ポリエステルの品質および生産性に関するこれらの問題点を改善し、高品質で良好な成形操業性を示すポリエステルを、短時間に製造することを目的として観察検討し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、芳香族ジカルボン酸とグリ

- 5 -

知られていない。しかし本発明者らは、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物がエステル化反応を促進し、コバルト化合物および、またはマグネシウム、カルシウム、マンガン、亜鉛からなる二価金属化合物と所定量のリン化合物を併用すると、不溶性異物やDEGのごとき副生成物が少なく、エステル化反応がさらに促進されること、ポリマー成形時の過圧上昇や、ポリマー吐出口金部への異物堆積も著しく少なくなることを知つた。

この理由は明らかではないが、アンチモンまたはゲルマニウムとコバルト、他の二価金属およびリンが独特の化合物を形成し、この化合物がポリマーと相溶性の高い触媒として作用しているとも考えられる。

本発明にいう芳香族ジカルボン酸としては、具体的にテラカル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、3,6-ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。なおジカルボン酸として、酢酸、ア

- 5 -

特許昭55-116722(2)

コールなどをエステル化し、ついで重結合させてポリエステルを製造する方法において、(1)アンチモン化合物および/またはゲルマニウム化合物と(2)コバルト化合物(3)マグネシウム、カルシウム、マンガンおよび亜鉛からなる二価金属化合物の一種または二種以上および(4)上記のコバルト化合物と二価金属化合物の合計使用量に対して0.7から5倍モル量のリン化合物との存在下にエステル化反応を行い、ついで重結合反応することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

コバルト化合物に加えてマグネシウム、カルシウム、マンガンまたは亜鉛からなる群より選ばれた二価金属化合物とリン化合物を併用する本発明の方法によつて、はじめて明るく透明感がある青味づけがなされ、真の白度向上がもたらされる。またコバルト化合物の添加量が少なくてても顕著な色調改善ができる。

アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物は、従来より優れた重結合触媒として知られているものの、エステル化触媒としての作用は、ほとんど

- 6 -

ジビン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロテレフル酸などの脂肪族ジカルボン酸を少量併用してもよい。

グリコールとしては、具体的にエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ネオベンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ビスエチノールエ、ハイドロキノンなどが挙げられる。

アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三塩化アンチモン、三フッ化アンチモン、リン酸アンチモン、酢酸アンチモン、安息香酸アンチモン、アンチモンエチレングリコラート、アンチモンエトキシド、アンチモンブトキシドなどである。

ゲルマニウム化合物としては、酸化ゲルマニウム、酢酸ゲルマニウム、リン酸ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムブトキシドなどが挙げられる。

アンチモン化合物および/またはゲルマニウム

- 6 -

0.0005 モル % より少ないと、青味づけ効果がほとんど発現せず、0.05 モル % より多い使用量では、ポリマー色調が青黒くなり、ポリマーの熱安定性も低下する。

二価金属化合物、すなわちマグネシウム、カルシウム、マンガン、亜鉛化合物としては、それぞれの酢酸塩、草酸塩、コハク酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩のごとき有機酸の塩、炭酸塩、重炭酸塩、硫酸塩のごとき無機酸塩、塩化物、フッ化物、臭化物のごときハロゲン化物、その他水酸化物などが挙げられる。

これら二価金属化合物の使用量は、上記のコバルト化合物使用量に対して0.2から1.0倍モル量、ジカルボン酸成分に対して0.0005から0.1モル % である。さらに好ましくは、色調の面からコバルト化合物に対して0.5から5倍モル量、成形時の操作性の面からは、ジカルボン酸に対して0.002から0.05モル % である。ここに示す下限より少なければ、色調改善効果も成形時操作性の向上もほとんどなく、上限より多いと副反応

- 8 -

化合物の使用量は、ポリエスチルのジカルボン酸成分に対して、金属原子として0.003から0.5モル % 、好ましくは0.01から0.1モル % である。0.003モル % より少ないと、触媒としての反応促進効果がなく、0.5モル % より多いと、副反応が多くなり着色や軟化点低下が起る。

コバルト化合物としては、ハロゲン化コバルト、有機および無機酸のコバルト化合物、これらの錯塩化合物など広い範囲の化合物を挙げることができる。具体的には、塩化コバルト、酢酸コバルト、グリコバルト、テレフタル酸コバルト、安息香酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルトアンモニウム錯塩などの化合物であるが、特に二価のコバルト化合物が好ましい。

コバルト化合物の使用量は、原料ジカルボン酸やグリコールの品質、目的とする色調や、一緒に反応系に添加される金属化合物やリン化合物の量によって異なるが、一般には、ジカルボン酸成分に対して0.0005から0.05モル % であり、さらに好ましくは0.001から0.02モル % である。

- 7 -

の増加などにより、色調、操作性ともかえつて悪くなる。

二価金属化合物の一例または二種以上が用いられるが、二価金属化合物としてマグネシウム、カルシウムあるいはマンガン化合物をコバルト化合物とともに用いたときは、ポリマー白度を向上させる効果が特に大きく、低純度のジカルボン酸を用いても、色調の改善されたポリエスチルを得ることができる。

本発明に用いられるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸、ホスフイン酸、亜ホスフイン酸およびそれらの誘導体、ホスフインオキシド、ホスフインがあげられる。具体的な例としては、上記の各酸の他にトリメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリブチルホスフイン、トリラウリルホスフイン、トリフェニルホスフイン、フェニルホスホン酸、ジメチルフェニルホスホン酸、ジエチルホスホノーエチルアセテート、3-ジメチルホスホノーメチルプロピオキート、

- 9 -

3-ジエチルホスホノーエチルプロピオキート、
0.10-ジヒドロ-10-オキシ-9-オキサ-10-
-ホスファエナンスレン-10-オキサイド、
フェニル亜ホスホン酸、0.10-ジヒドロ-10-
-オキシ-9-オキサ-10-ホスファエナンス
レン、0.10-ジヒドロ-10-エトキシ-9-オ
キサ-10-ホスファエナンスレン、ジフェニ
ルホスフイン酸、エチルジメチルホスフイン、
トリエニルホスフイン、トリエチルホスフイン
オキサイド、トリフェニルホスフインオキサイド
などがあげられる。これらのリン化合物のうち、
とくに分子構造中にP-O-R基（ここでRは水素
またはアルキル基、アルキルアリル基またはアリ
ル基を意味する）を有する化合物が好ましい。
リン化合物の添加量は、エステル化反応の触媒と
して用いた二価金属化合物に対して0.7から5倍
モル量、好ましくは2から3倍モル量である。リ
ン化合物の添加量が二価金属化合物に対して0.7
倍モル量より少ないとときは、二価金属化合物によ
ると思われる副反応が目立ち DBOなどの副生成物

- 10 -

の量が著しく多くなりポリマー白度も低くなる。また成形時の操業性は、ほとんど改されない。また 3 倍モル量より多いときは、過剰のリン化合物に原因すると考えられる副反応が強く起つて DEG などが多くなり、紡糸口金での異物の堆積や、糸切れなどが顕著になつてくる。

本発明においては、上記のアンチモン化合物およびまたはケルマニウム化合物と、二価金属化合物およびリン化合物は、エステル化反応時に反応系に添加される。添加の時期はエステル化反応を開始する前から、エステル化反応率(エステル化率)が 80% になるまでの段階であり、とくにエステル化反応の開始前が好ましい。各化合物の添加の順序は、とくに規定されるものではない。またエステル化反応は、加圧系であつても、実質的常圧系であつてもよい。

以上本発明方法を採用することによつて、不溶性の異物や DEG のごとき副生成物が少なく、白度が著しく高いポリエスチルが短時間で得られ、紡糸、成膜などの成形に当つては、織造圧の急上昇

- 11 -

の色差計により L 値と Y 値の測定をした。L 値が高いほど白度の高い明るい色調で、Y 値が高いほど黄色味が強い色調である。

実施例 1 ~ 4

トリホルミル安息香酸を 275 ppm 含有するアレフタル酸 (TPA) 100 部とエチレングリコール (E.G.) 55 部、三酸化アンチモン 0.04 部、酢酸コバルト・4 水塩 0.0045 部と、マグネシウム、カルシウム、マンガン、亜鉛の二価金属酢酸塩から選んだ一種をそれぞれ酢酸コバルトに対して 2 倍モル量、およびトリメチルホスファート (TMFA) 0.015 部とによってエステル化した、エステル化率 90% の生成物を貯留分とし、これにエステル化のときと同じ組成の TPA、エチレングリコール、三酸化アンチモン、酢酸コバルト、二価金属酢酸塩および TMFA からなる組成物を、TPA として 200 部に相当する量添加して、窒素雰囲気下、圧力を 2.5 kg/cm²、反応温度 240 ℃ にてエステル化反応をした。75 分から 80 分間反応させて、エステル化率 90% の生成物を得た。

- 13 -

特開昭55-116722(4)

や、ポリマー吐出度での異物堆積および糸切れなどが抑制されて、操業上の問題点が著しく改善されるので、経済的にきわめて有利に、高品質のポリエスチル製品を製造することができる。

なお、本発明の実施に当つては、本発明の効果を損なわない範囲でチタン化合物、タンゲステン化合物、銅化合物などの公知の反応触媒を併用してもよい。また二酸化チタンのごとき脱消し剤や色調調整剤、平滑剤、帯電防止剤、脱水化剤や遮光剤などの添加剤を併用してもよい。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明する。実施例中の部は、すべて重量部を意味する。エステル化反応率(エステル化率)は、反応生成物中に残存するカルボキシル基の量と、反応生成物のケン化値とから求めた。極限粘度(η_{sp})は、ポリマーを 0.1 モル/リットルに溶解し、50 ℃ で測定した。ポリマー中の DEG 量はポリマーをメタノールで分解しガスクロマトグラフィーによって、エチレングリコールに対するモル比として測定した。ポリマー色調については、ハンター型

- 12 -

TPA の 200 部に相当するエステル化反応生成物を、220 ℃ の重総合反応器に移し、220 ℃ から 275 ℃ まで 45 分かけて昇温しつつ、反応系の圧力を徐々に下げて 0.05 kg/cm² にし、さらに 275 ℃ 、0.05 kg/cm² で約 80 分間重総合反応を行つた。得られたポリエチレンテレフタレートを、一定のサンド構造を有する織造圧をかけた紡糸機により、紡糸温度 288 ℃ で紡糸した。エステル化時間とポリマーの特性値および紡糸時の織造圧上昇率を表 1 に示す。なお、ポリマー中に残存するリンの量を、モリブデン酸アンモニン比色法で定量分析したところ、各ポリマーに仕込量の 90 から 95 % に当るリンが存在していることがわかつた。

比較のため以下に示す方法でポリマーをつくり、紡糸をした。これらの結果も表 1 に併せて示す。

比較例 1

エステル化反応は TPA と E.G. のみで行い、三酸化アンチモンを TPA 100 部に対して 0.04 部の割合で添加したのち重総合した以外は、実施例 1 ~ 4 と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得

- 14 -

外は、実施例1～4と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。

た。

比較例 2

酢酸コバルト、二価金属化合物およびTPAを用いず、三酸化アンチモンのみの存在下に実施例1～4と同様にエステル化および重結合を行つて^{1号機入}ポリエチレンテレフタレートを得た。

比較例 3

酢酸コバルト以外の二価金属を使わず、TPAはTPA 100部に対して0.008部とした以外は実施例1～4と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。

比較例 4

TPAを使わず、二価金属化合物として酢酸マンガン・4水塩をTPA 100部に対して0.0089部を用いた以外は、実施例1～4と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。

比較例 5

二価金属として酢酸マンガン・4水塩を所定量用い、TPAはTPA 100部に対して0.053部(コバルトとマンガンに対して7倍モル量)用いた以

表 - 1

三酸化アンチモンの二価金属 種類(モル比)	コバルト二価金属 種類(モル比)	エステル化率 (%)	90℃における エテル化時間 (分)			DEG (ml/g)	L値 (ml/ml)	D (ml/ml)	錠圧上昇率 (kg/cm ² ・日)
			0.632	2.17	65				
実施例1 エスチル化	9/18	80	0.632	2.17	65	0.0	1.0		
実施例2 エスチル化	9/18	78	0.633	2.16	67	-0.6	0.9		
実施例3 エスチル化	9/18	77	0.632	2.17	66	0.0	0.8		
実施例4 エスチル化	9/18	78	0.630	2.19	68	2.3	0.8		
実施例5 エスチル化	9/18	90	0.631	2.19	62	2.7	2.5		
実施例6 エスチル化	9/18	88	0.630	2.20	62	2.6	2.6		
実施例7 エスチル化	9/18	77	0.632	2.18	69	0.6	1.6		
実施例8 エスチル化	9/18	76	0.639	2.04	64	3.8	2.3		
実施例9 エスチル化	9/18	81	0.639	2.07	65	3.0	3.0		

表1より明らかのように、本発明の方法によつて得たポリマーの色調は優れており、紡糸時の操業性も良好であることがわかる。

実施例 6

三酸化アンチモンの代りに二酸化ゲルマニウムを、TPA 100部に対して0.03部の割合で用い、二価金属として酢酸カルシウム・1水塩を用いた以外は実施例1～4と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。ポリマーの(%)は0.630、DEG 2.6%、L値7.3、D値-1.0であつた。実施例1～4と同様に紡糸したときの錠圧上昇率は1.0 kg/cm²・日で良好な操業性であつた。

比較例 6

酢酸コバルト、二価金属化合物およびTPAは用いずに、二酸化ゲルマニウムのみの存在下で実施例6と同様にしてポリエチレンテレフタレートを得た。このポリマーの(%)は0.631、DEG 3.2%、L値7.0、D値1.7で、紡糸時の錠圧上昇率は2.1 kg/cm²・日であつた。

特許出願人 東洋 織株式会社